

蒯广东,李 轶,方晓航,等. 硫化菌生物淋滤修复重金属污染研究进展[J]. 江苏农业科学,2013,41(5):335-337.

硫化菌生物淋滤修复重金属污染研究进展

蒯广东¹, 李 轶¹, 方晓航², 刘晓文²

(1. 河海大学环境学院, 江苏南京 210098; 2. 环境保护部华南环境科学研究所, 广东广州 510655)

摘要: 重金属污染严重威胁着生态环境, 如何有效修复重金属污染, 已经成为环境工程领域研究热点。传统的修复方法如土壤重金属污染化学淋洗修复法和固化修复法, 存在修复效率低及易产生二次污染等缺陷, 难以推广。生物淋滤具有修复成本低、环境友好等特点, 有较好的规模化推广和应用前景。文章综述了近年来硫化菌生物淋滤修复技术的研究进展, 分析和总结了硫浓度、硫形态、处理浓度、重金属形态和温度对硫化菌生物淋滤修复效率的影响, 并且阐述了修复过程中的不足之处, 为生物淋滤修复重金属污染的技术发展提供新的方向。

关键词: 生物淋滤; 硫化菌; 重金属; 影响因素

中图分类号: X505 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2013)05-0335-03

近几十年来, 由于人类工业和农业生产活动, 环境中重金属污染状况越来越严重。全世界每年约排放 Hg 1.5 万 t、Cu 340 万 t、Pb 500 万 t、Mn 1 500 万 t 和 Ni 100 万 t^[1], 这些重金属主要分布于土壤、污泥、工业废弃物、河流水体及其沉积物中, 严重威胁着生态环境安全。目前, 水体重金属污染修复技术已经日趋成熟, 而对于土壤活泥及河流水体沉积物的重金属污染修复, 多集中于物理化学法, 如淋滤修复、稳定固化修复、碾磨修复^[2]、动电修复等。传统的物理化学修复法大多成本较高且易产生二次污染, 植物修复法效率又较低, 很难大规模推广和应用, 因此研究低廉、高效的生物修复方法显得越来越重要。生物淋滤是直接利用产酸微生物的新陈代谢过程或间接利用产酸微生物新陈代谢的产物来溶解重金属污染物的一种生物修复法, 相比化学淋滤修复, 修复成本降低了约 80%^[3]。生物淋滤根据淋滤微生物的种类可以分为自养菌生物淋滤和异养菌生物淋滤。自养菌主要包括硫化菌 (sulfur-oxidizing bacteria) 和铁氧化菌 (Fe-oxidizing bacteria)^[4], 异养菌主要为曲霉菌 (*Aspergillus*) 和青霉菌 (*Penicillium*)^[5], 其中应用最广泛的是硫化菌生物淋滤修复技术。

1 硫化菌生物淋滤机理与过程

硫化菌以 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 或 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 为氮源和 CO_2 为碳源, 通过氧化单质硫或还原态的硫化物来获得自身细胞生长和代谢所需要的能量^[6], 主要包括氧化硫硫杆菌 (*Thiobacillus thiooxidans*)、氧化亚铁硫杆菌 (*Thiobacillus ferrooxidans*) 和排硫硫杆菌 (*Thiobacillus thloparus*) 等^[7]。硫化菌利用不同基质 (能源物质) 生长的机理因菌种和基质的差异而各不相同。以氧化硫硫杆菌利用单质硫生长为例, 单质硫必须被有效吸

附和转运后才能被氧化, 进而被其利用, 在这个过程中, 胞外聚合物主导对硫的吸附与活化, 外膜蛋白对硫进行转运, 细胞周质空间的硫双加氧酶对转运到细胞周质区域的硫进行分流, 对硫的氧化起关键作用^[8-9]。硫化菌生物淋滤的主要过程根据不同的基质可以分为直接淋滤和间接淋滤: 当重金属以还原态硫化物存在时, 硫化菌能直接与重金属硫化物反应, 将不溶态重金属硫化物转化为可溶态的硫酸盐; 当重金属以非硫化物形态存在时, 添加单质硫 (或还原态硫化物) 之后, 硫化菌先利用单质硫生长并且产生硫酸, 再由硫酸间接与重金属污染物作用产生可溶态的硫酸盐。

2 硫化菌生物淋滤影响因素

近十几年来, 对硫化菌生物淋滤修复技术的研究表明, 修复效率受诸多因素影响, 主要包括: 硫的浓度、硫的形态、固体的处理浓度、重金属的形态和温度等。此外, 溶解氧和初始 pH 值作为微生物生长的条件也对生物淋滤有一定的影响。然而由于重金属污染固体主要包括土壤、污泥、沉积物和工业废弃物, 因其物理化学性质的差异, 在生物淋滤时, 重金属的溶出率也不相同, 如表 1 所示。

表 1 不同固体的硫化菌生物淋滤修复效率

处理固体	部分重金属的最大溶出率	文献来源
沉积物	Zn(86.7%) > Cd(79.2%) > Ni(73.6%)	[10]
土壤	Zn(98%) > Cu(95%) > Cr(90%)	[11]
土壤	Cu(88.3%) > Zn(85.2%) > Pb(78.3%)	[12]
沉积物	Cu(96%) > Mn(64%) > Ni(53%)	[13]
污泥	Zn(85%) > Cu(62%)	[14]
土壤	Zn(97) > Cd(93) > Cu(92%) > Cr(88%)	[15]

2.1 硫浓度影响

硫作为硫化菌生长所需的能源物质, 是影响生物淋滤修复效率的最重要因素, 通常认为硫的浓度越高, 生物淋滤过程中的产酸率和淋滤效率就越高。Chen 等在研究土著硫化菌生物淋滤土壤中重金属时发现, 在添加 1 g/L 硫浓度和 10 g/L 土壤浓度时, 除 Pb 以外其他重金属溶出率均高于 80%^[12]。Chen 等研究土著硫化菌生物淋滤重金属污染的污泥时发现: 硫浓度从 0.5 g/L 增加 3 g/L 时, 重金属的溶出

收稿日期: 2012-09-25

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务专项 (编号: 206030201-21)。

作者简介: 蒯广东 (1988—), 男, 江苏宝应人, 硕士研究生, 研究方向为重金属污染修复技术。E-mail: kgd19880705@163.com。

通信作者: 方晓航, 高级工程师, 主要从事水土污染环境的生物修复研究。E-mail: fangxiaohang@scies.org。

率显著增加;硫浓度从 3 g/L 增加 5 g/L 时,变化却不显著。过高硫浓度不仅对生物淋滤的效率提升不大,还有可能产生抑制作用^[16]。Chen 等研究利用硫氧化菌生物淋滤重金属污染的沉积物时发现,当添加的硫浓度超过 0.5%,就会对硫氧化菌的活性和重金属的溶出率产生抑制作用^[13],并且过高的硫浓度还有可能使得处理后的土壤污泥和沉积物重复酸化。因此,硫的浓度增大虽然可以在一定程度上提高硫氧化菌生物淋滤修复的效率,但是在实际应用时,硫的添加浓度不宜过高,一般不超过 1% 或 10 g/L。

2.2 硫形态影响

通常在硫氧化菌生物淋滤修复过程中均添加硫粉,但是在整个淋滤过程中硫粉并未得到充分的利用,利用率仅为 60% ~ 70%。硫作为硫氧化菌生长所需的能源物质,提高硫的利用率,不仅能够促进硫氧化菌的生长,提高淋滤效率,还可以降低修复成本。目前常见的硫源主要是硫粉、硫片、硫球^[17]以及硫黄污泥^[18]。一般硫的比表面积越大、亲水性越强,就越容易被硫氧化菌利用^[19]。硫粉、硫片和硫球都属于商品单质硫,比表面积大小为硫粉 > 硫片 > 硫球,生物淋滤的酸化率和重金属淋滤效率则为硫粉 > 硫片 > 硫球。虽然硫片和硫球生物淋滤的效率较低,但可以重复利用,不仅可以降低修复成本,还可以避免重复酸化,在实际修复的运用时,硫片和硫球相比硫粉而言实用性更好。此外,硫黄污泥作为工业废弃物,单质硫含量丰富,也可以用作生物淋滤的能源物质,与传统的疏水性单质硫不同,硫黄污泥作为生物反应的产物,所含单质硫比表面积更大,亲水性更强,生物淋滤的效率也更高。

2.3 处理浓度影响

重金属污染物固体的处理浓度也是影响硫氧化菌生物淋滤效率的重要因素之一,浓度越高(如土壤浓度),硫氧化菌生长所需要营养物质就越丰富,规模化处理的成本也会降低。但是处理浓度越高,系统的缓冲能力就越强,便会导致生物淋滤过程中酸化率的降低;此外,处理浓度较高时,溶出的高浓度有机物和金属离子会对微生物产生抑制,再加上混凝和共沉淀作用会阻碍金属离子的迁移和溶出。一般而言,固体浓度越高,酸化率越低,处理浓度在一定范围内,对重金属的最大溶出率影响不大。生物淋滤污泥时,当污泥浓度从 8 g/L 增至 30 g/L 时,酸化率逐渐降低,而对 Cu、Mn、Ni 和 Zn 的溶出率几乎无影响^[20]。生物淋滤处理沉积物时也发现,沉积物浓度从 1% 增至 7% 时,对 Cu、Mn、Zn、Cr 和 Ni 的溶出率影响不大^[21]。虽然固体浓度对某些重金属的最终溶出率几乎无影响,但淋滤时间会增加,增加修复的成本,硫氧化菌生物淋滤处理的固体浓度不宜过高,应控制在 5% 或 50 g/L 左右。

2.4 重金属形态影响

重金属在土壤、污泥和沉积物中形态通常可以分为可交换态、碳酸盐态、铁锰氧化态、有机态和残渣态^[22]。通常重金属的碳酸盐态和铁锰氧化态在系统 pH 值降低时,易溶出释放,在生物淋滤过程中硫氧化菌生长产酸,系统 pH 值降低,重金属的 5 种形态都出现不同程度的溶出现象,相比于有机态和残渣态,可交换态、碳酸盐态和铁锰氧化态的重金属,更易溶出,但也有一些重金属的有机态和残渣态也较易溶出。Naresh - Kumar 等在研究土著硫氧化菌生物淋滤土壤时发现,有机态和残渣态的 Cr 也显示出较高的溶出率^[23]。此外,重

金属的 5 种形态也会发生相互转化,在生物淋滤过程中,碳酸盐态、铁锰氧化态和有机态大多转化为可交换态和残渣态,而残渣态生物可利用率极低,物理化学性质比较稳定。Chen 等研究发现污泥中 Cu、Pb 和 Zn 在硫氧化菌生物淋滤处理后,可交换态含量分别为 81.6%、40.2% 和 75.8%^[24]。在生物淋滤过程中,虽然系统 pH 值会降低,但 ORP(氧化还原电位)会升高,最高可达 700 mV 左右,而过高的 ORP 会使得重金属转化为铁锰氧化态。Tsai 等研究生物淋滤处理后的沉积物时发现,沉积物中的重金属主要以锰氧化态存在^[25]。总的来说在硫氧化菌生物淋滤的过程中,重金属各种形态,都会出现溶出现象,而各形态之间的转化机理比较复杂,有待进一步研究。

2.5 温度影响

温度能影响硫氧化菌的生长,从而影响硫氧化菌生物淋滤的效率,大部分的硫氧化菌都是嗜温菌,在生物淋滤过程中,当温度控制在一定范围内,硫的氧化率、硫氧化菌的生长率、产酸率和重金属的溶出率都随着温度的升高而增大。但具体温度因被处理固体的不同,也有略微的差异,如表 2 所示。通常生物淋滤的温度宜控制在 20 ~ 35 ℃ 之间,过高的温度不仅对提高生物淋滤效率的作用不大,还有可能抑制硫氧化菌的生长,导致重金属溶出率的降低。

表 2 硫氧化菌生物淋滤的温度

处理固体	温度范围	文献的来源
污泥	10 ℃ ~ 30 ℃	[26]
污泥	7 ℃ ~ 42 ℃	[27]
沉积物	25 ℃ ~ 55 ℃	[28]

3 硫氧化菌生物淋滤的不足

通常认为在硫氧化菌生物淋滤处理过程中,由于硫氧化菌的生长产酸会使土壤和污泥中的营养元素产生不同程度的流失;一些重金属元素在溶出的过程中,还有可能对生物淋滤产生抑制作用;此外,对生物淋滤产生的高浓度重金属废水的综合处理与利用的研究还相对较少。

3.1 营养元素流失

硫氧化菌生物淋滤过程中 pH 值的降低和 ORP 的升高导致有机物的氧化,可能会引起营养元素(N、P、K)的流失。此外,生物淋滤的处理时间也是影响营养元素流失程度的重要因素,处理时间越长,重金属的溶出率就越高,同时也会导致更多营养元素的流失。对于土壤,生物淋滤处理后,营养元素的含量过低,会影响土壤的后续使用。Naresh - Kumar 等研究发现,生物淋滤土壤时的 N、P、K 最大流失率分别为 30%、70%、68%^[15]。污泥与土壤相比,在硫氧化菌生物淋滤处理过程中的营养元素流失程度比较低,不影响处理后污泥肥料的价值,Blais 等研究发现,生物淋滤处理后的污泥,营养元素含量变化不大,主要原因可能是污泥的营养元素含量一般在 1% 左右,是土壤的 10 倍^[29-30]。针对土壤在生物淋滤过程中营养元素流失的问题,目前主要解决的方法有:生物淋滤处理重金属污染的土壤和污泥混合物;减少生物淋滤时间;在生物淋滤过程中添加营养元素等。

3.2 重金属的抑制

一般硫氧化菌的金属耐性都较强,如 Cr 1 500 mg/L、Cu 400 mg/L、Zn 1 000 mg/L 和 Ni 250 mg/L 对硫氧化菌的生长

几乎无影响,但也有一些重金属例外,如 Ag 0.1 mg/L 就会对硫氧化菌的蛋白质产生毒害作用^[6],从而降低生物淋滤的修复效率。解决方法主要是通过筛选和驯化以及基因改造,培养出耐金属毒性更强的菌株。此外,由于硫氧化菌利用疏生长时产生的硫酸盐还有可能与溶出的部分重金属反应,生成微溶于水的金属硫酸盐,导致其溶出率降低 $[K_{\text{sp}}(\text{PbSO}_4)1.6 \times 10^{-8}, K_{\text{sp}}(\text{Hg}_2\text{SO}_4)6.5 \times 10^{-7}, K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{SO}_4)1.2 \times 10^{-5}]$ 。

4 结论与展望

本文综述了硫氧化菌生物淋滤修复重金属污染的机理和过程,并对处理过程中的影响因素及规律进行了分析和讨论。一般在常温条件下,添加合适比例的硫粉和土壤、污泥或其他重金属污染固体时,硫氧化菌生物淋滤能有效去除重金属污染。然而,生物淋滤也存在一定不足,下一步研究应着眼于:(1)利用工业废弃硫或硫化物作为硫氧化菌生物淋滤的能源物质来降低其成本;(2)诱导、筛选世代时间短、产酸率高且耐金属毒性强的硫氧化菌,提高其修复效率;(3)采取有效手段或方法降低硫氧化菌生物淋滤过程中营养元素的流失,分析研究土壤、污泥和沉积物等不同重金属污染固体在硫氧化菌生物淋滤过程中影响因素的差异,进一步扩大其应用范围。

参考文献:

- [1] 杨苏才,南忠仁,曾静静. 土壤重金属污染现状与治理途径研究进展[J]. 安徽农业科学,2006,34(3):549-552.
- [2] Montinaro S, Concas A, Pisu M, et al. Remediation of heavy metals contaminated soils by ball milling[J]. Chemosphere,2007,67(4):631-639.
- [3] Pathak A, Dastidar M G, Sreekrishnan T R. Bioleaching of heavy metals from sewage sludge: A review[J]. Journal of Environmental Management,2009,90(8):2343-2353.
- [4] Xia L X, Liu J S, Xiao L, et al. Single and cooperative bioleaching of sphalerite by two kinds of bacteria - Acidithiobacillus ferroox and Acidithiobacillus thiooxidans[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2008,18(1):190-195.
- [5] 任婉侠,李培军,何娜,等. 异养微生物在金属生物淋滤技术中的应用[J]. 生态学杂志,2007,26(11):1835-1841.
- [6] 周顺桂,周立祥,黄焕忠. 生物淋滤技术在去除污泥中重金属的应用[J]. 生态学报,2002,22(1):125-133.
- [7] 邱丽娜,李圆原,弓爱君,等. 一株硫氧化菌的筛选与表征[J]. 北京科技大学学报,2007,29(2):212-215.
- [8] 张成桂. 嗜酸氧化亚铁硫杆菌适应与活化元素硫的分子机制研究[D]. 湖南:中南大学,2008.
- [9] Rohwerder T, Sand w. The sulfance sulfur of persulfides is the actual substrate of the sulfur-oxidizing enzylnes from Acidithiobacillus and AcidiPhilium spp[J]. Microbiology,2003,149:1699-1710.
- [10] Seidel H, Görsch K, Schümichen A. Effect of oxygen limitation on solid-bed bioleaching of heavy metals from contaminated sediments[J]. Chemosphere,2006,65(1):102-109.
- [11] Naresh Kumar R, Nagendran R. Influence of initial pH on bioleaching of heavy metals from contaminated soil employing indigenous Acidithiobacillus thiooxidans[J]. Chemosphere,2007,66(9):1775-1781.
- [12] Chen S Y, Lin P L. Optimization of operating parameters for the metal bioleaching process of contaminated soil[J]. Separation and Purification Technology,2010,71(2):178-185.

- [13] Chen S Y, Lin J G. Effect of substrate concentration on bioleaching of metal-contaminated sediment[J]. Journal of Hazardous Materials,2001,82(1):77-89.
- [14] Cho K S, Ryu H W, Lee I S, et al. Effect of solids concentration on bacterial leaching of heavy metals from sewage sludge[J]. Journal of the Air & Waste Management Association,2002,52(2):237-243.
- [15] Naresh-Kumar R, Nagendran R. Changes in nutrient profile of soil subjected to bioleaching for removal of heavy metals using Acidithiobacillus thiooxidans[J]. Journal of Hazardous Materials,2008,156(1/2/3):102-107.
- [16] Chen Y X, Hua Y M, Zhang S H. Effect of substrate concentration on the bioleaching of heavy metals from sewage sludge[J]. Journal of Environmental Sciences,2004,16(5):788-792.
- [17] Chen S Y, Chiu Y C, Chang P L, et al. Assessment of recoverable forms of sulfur particles used in bioleaching of contaminated sediments[J]. Water Research,2003,37(2):450-458.
- [18] Seidel H, Wennrich R, Hoffmann P, et al. Effect of different types of elemental sulfur on bioleaching of heavy metals from contaminated sediments[J]. Chemosphere,2006,62(9):1444-1453.
- [19] Tichý R, Janssen A, Grotenhuis J T C, et al. Oxidation of biologically produced sulfur in a continuous mixed-suspension reactor[J]. Water Research,1998,32(3):701-710.
- [20] Tyagi R D, Blais J F, Meunier N, et al. Simultaneous sewage sludge digestion and metal leaching - Effect of sludge solids concentration[J]. Water Research,1997,31(1):105-118.
- [21] Chen S Y, Lin J G. bioleaching of heavy metals from sediment: significance of pH[J]. Chemosphere,2001,44(5):1093-1102.
- [22] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry,1979,51(7):844-851.
- [23] Naresh-Kumar R, Nagendran R. Fractionation behavior of heavy metals in soil during bioleaching with Acidithiobacillus thiooxidans[J]. Journal of Hazardous Materials,2009,169,(1/2/3):1119-1126.
- [24] Chen Y X, Hua Y M, Zhang S H, et al. Transformation of heavy metal forms during sewage sludge bioleaching[J]. Journal of Hazardous Materials,2005,123(1/2/3):196-202.
- [25] Tsai L J, Yu K C, Chen S F, et al. Partitioning variation of heavy metals in contaminated river sediment via bioleaching: effect of sulfur added to total solids ratio[J]. Water Research,2003,37(19):4623-4630.
- [26] Tyagi R D, Meunier N, Blais J F. Simultaneous sludge digestion and metal leaching - effect of temperature[J]. Applied Microbiology and Biotechnology,1996,46(4):422-431.
- [27] Blais J F, Tyagi R D, Auclair J C. Bioleaching of metals from sewage sludge: Effects of temperature[J]. Water Research,1993,27(1):111-120.
- [28] Tsai L J, Yua K C, Chen S F, et al. Effect of temperature on removal of heavy metals from contaminated river sediments via bioleaching[J]. Water Research,2003,37(10):2449-2457.
- [29] Blais J F, Meunier N, Mercier G, et al. Pilot plant study of simultaneous sewage sludge digestion and metal leaching[J]. Journal of Environmental Engineering,2004,130(5):516-525.
- [30] Chen S Y, Pan S H. Simultaneous metal leaching and sludge digestion by thermophilic microorganisms: Effect of solids content[J]. Journal of Hazardous Materials,2010,179(1/2/3):340-347.